

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juli 2005 (28.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/068391 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 35/01, C10C 1/04

(74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK; Bleichstrasse 14, 40211 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000147

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Januar 2005 (11.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10 2004 002 561.4 17. Januar 2004 (17.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RÜTGERS CHEMICALS AG [DE/DE]; Kekuléstrasse 30, 44579 Castrop-Rauxel (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANEZIRIS, Christos [DE/DE]; Lessingstr. 20C, 09599 Freiberg (DE). BOENIGK, Winfried [DE/DE]; Marienweg 2, 59348 Lüdinghausen (DE). BORZOV, Dmitry [RU/DE]; Friedmar-Brendel-Weg 16, 09599 Freiberg (DE). JACOB, Christoph [DE/DE]; Pookweg 22, 45355 Essen (DE). STIEGERT, Jens [DE/DE]; Karlsglückstr. 25, 44149 Dortmund (DE). SCHNITZLER, Dirk [DE/DE]; Wallburgstr. 16, 44629 Herne (DE). ULRICHT, Joachim [DE/DE]; Turnerstr. 12, 09599 Freiberg (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY CARBON-COMBINED FIREPROOF PRODUCTS ACCORDING TO A COLD MIXING METHOD

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON UMWELTFREUNDLICHEN KOHLENSTOFFGEBUNDENEN FEUERFESTER-ZEUGNISSEN IM KALTMISCHVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing carbon-combined fireproof products consisting of fireproof grains and an organic binding agent. According to said method, a powdery coaltar pitch that can be graphited and has a benzo(a)pyrene content of less than 500 mg/kg and a coke residue of at least approximately 80 wt. % according to DIN 51905, and a binding agent that is liquid at room temperature, can be graphited and has a coke residue of at least approximately 15 wt. % and a benzo[a]pyrene content of less than 500 ppm according to DIN 51905, are combined to form an organic binding agent. Said organic binding agent is mixed with the remaining constituents, transferred into a moulded body, and then heat-treated at a temperature of between 150 and approximately 400 °C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von kohlenstoffgebundenen Feuerfesterzeugnissen aus feuerfesten Körnungen und organischem Bindemittel, wobei man als organisches Bindemittel ein pulverförmiges, grafitierbares Steinkohlenteerpech mit einem Benzo(a)pyrengehalt kleiner 500 mg/kg und einem Verkokungsrückstand von mindestens etwa 80 Gew.% nach DIN 51905 und ein bei Raumtemperatur flüssiges grafitierbares Bindemittel mit einem Verkokungsrückstand von mindestens etwa 15 Gew.% und einem Benzo[a]pyren-Gehalt von kleiner 500 ppm nach DIN 51905 einsetzt, dieses mit den übrigen Bestandteilen mischt, in einen Formkörper überführt und anschließend bei einer Temperatur von 150 bis etwa 400°C wärmebehandelt.

WO 2005/068391 A1

**Herstellung von umweltfreundlichen kohlenstoffgebundenen
Feuerfesterzeugnissen im Kaltmischverfahren**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffgebundenen Feuerfesterzeugnissen aus feuerfesten Körnungen, Kohlenstoffträgern und organischem Bindemittel.

Feuerfesterzeugnisse werden als Auskleidungen von metallurgischen Gefäßen und als feuerfeste Funktionalprodukte, beispielsweise sogenannte Schieberplatten, eingesetzt. Der Verschleiß im Aggregat macht einen kontinuierlichen Ersatz der Erzeugnisse notwendig. Der Verschleiß erfolgt hauptsächlich über Korrosion durch Infiltration von Schlacke, Entkohlung (Oxidation der Koksbinding und des Kohlenstoffträgers), Abrieb und durch Abplatzen von Erzeugnisstücken infolge von Thermospannungen.

Die zur Herstellung dieser Erzeugnisse verwendeten Bindemittel sind multifunktional. Sie ermöglichen die Formgebung der feuerfesten Körnungen und gewährleisten die Formstabilität der Erzeugnisse beim Einbau in das Aggregat und dem anschließenden erstmaligen Aufheizen. Sie bilden im gebrannten Zustand eine Koksbinding und liefern den zur Verminderung der Schlackeninfiltration benötigten Kohlenstoff. Der als Bindefase verwendete Kohlenstoff wird durch Pyrolyse organischer Ausgangsverbindungen erzeugt. Dazu werden die feuerfesten Körnungen mit verkobaren Bindern, entweder thermoplastischen bituminösen Bindern wie Steinkohlenteerpechen und aromatischen Petrolepen (im folgenden Binderpeche genannt) heiß, oder härtbaren Kunstharzen, die nach Härtung bei 150 bis 250 °C duroplastische Strukturen ausbilden, in der Regel kalt gemischt.

Die aus der Pyrolyse oder Carbonisierung von Kunstharzen hervorgehende Koksbindung ist wegen der dreidimensionalen Vernetzung isotrop, nicht grafitierbar, hart und spröde und wegen der großen inneren Oberfläche oxidationsempfindlich.

Die Pyrolyse von Binderpech erfolgt dagegen in flüssiger Phase und führt zu einer geordneten Ablagerung von hexagonalen Kohlenstoffschichten. Es bildet sich eine anisotrope, grafitierbare, weiche und flexible Koksbindung, die aufgrund ihrer kleinen inneren Oberfläche deutlich unempfindlicher gegen Oxidation ist. Der Einsatz von Binderpech führt gegenüber Kunstharz in der Regel zu einem geringeren Verschleiß der Erzeugnisse im Aggregat, da die Bindung aus Binderpechen aufgrund ihrer anisotropen Koksstruktur eine bessere Thermoschock- und Oxidationsbeständigkeit aufweist.

Bei der Verarbeitung von Bindemittel und feuerfester Körnung unterscheidet man die heiße und kalte Formgebung (Heiß- und Kaltmischverfahren). Bei der kalten Formgebung werden die feuerfesten Körnungen ohne Vorwärmung bei Raumtemperatur in den unbeheizten Mischer gegeben. Das Bindemittel wird in der Regel kalt, d.h. bei Raumtemperatur zugegeben. Bei hochviskosen Bindern kann es zur besseren Dosierung vorgewärmt in den Mischer eingebracht werden. Durch die innere Reibung der Körnung beim Mischen kann sich das Mischgut auf bis zu 60 °C erwärmen. Die nachfolgende Verdichtung und Formgebung der feuchten Masse erfolgt ebenfalls bei Raumtemperatur. Der Vorteil der kalten Formgebung und damit der Kunstharzbindung sind die deutlich geringeren Investitionskosten, da aufwendige Heizsysteme entfallen. Weil alle Komponenten kalt verarbeitet werden, sind die Energieeinsparungen für den laufenden Betrieb erheblich.

Bei der heißen Formgebung müssen die feuerfesten Körnungen und das Bindemittel vor Zugabe in den Mischer auf Temperaturen oberhalb des

Erweichungspunktes des Bindemittels gebracht werden. Zusätzlich muss der Mischer beheizt werden. Auch das nachfolgende Verdichten oder Pressen erfolgt bei Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes des Bindemittels. Binderpeche mit einer für die Anwendung ausreichend hohen Koksausbeute sind bei Raumtemperatur fest oder hochpastös und lassen sich nur mit der heißen Formgebung verarbeiten. Ein wesentlicher Nachteil bei Binderpechen, insbesondere bei Steinkohlenteerpechen, ist der umweltgefährdende und gesundheitsschädliche Gehalt an Benzo[a]pyren (B[a]P) von bis zu 15.000 mg/kg. Da Binderpeche heiß verarbeitet werden, kommt es aufgrund des in der Hitze hohen Dampfdruckes zu B[a]P-Emissionen mit dem entsprechenden Gefährdungspotential. Auch beim Aufheizen der Feuerfesterzeugnisse während des erstmaligen Gebrauchs werden B[a]P enthaltende Kohlenwasserstoffdestillate freigesetzt. Der Gesetzgeber hat diesem Gefährdungspotential dadurch Rechnung getragen, dass Feuerfesterzeugnisse mit einem Gehalt an B[a]P über 50 mg/kg als Gefahrstoff gekennzeichnet und unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden müssen. In Deutschland wird deshalb in der sogenannten TRGS 551 empfohlen, wenn immer technisch machbar, Feuerfesterzeugnisse mit weniger als 50 mg/kg Benzo[a]pyren einzusetzen. Hieraus ist ersichtlich, dass der Einsatz von Binderpechen trotz aller technischer Vorteile seit Jahren rückläufig ist.

Die Herstellung von kalt geformten Feuerfesterzeugnissen unter Verwendung von Binderpechen ist grundsätzlich bekannt. So wird in der GB 690 859 das Herstellen einer Stampfmasse und von Steinen aus feuerfesten Körnungen und einem gepulverten Binderpech beschrieben, wobei man zu dem Gemisch aus feuerfesten Körnungen und gepulvertem Binderpech ein Plastifizierungsmittel wie Kerosin, Benzol oder Kreosot gibt, das die Dichte des erhaltenen Produkts erhöhen soll.

In der US 3 285 760 wird eine Stampfmasse aus feuerfesten Körnungen und gepulvertem Binderpech beschrieben. Als Lösungsmittel oder

Schmiermittel für das gepulverte Binderpech wird hier die Verwendung von Anthracen- oder Schweröl vorgeschlagen.

In der US 3 415 667 wird eine Technik zum Herstellen von pechgebundenen feuerfesten Massen beschrieben, bei der ein flüssiges organisches Lösungsmittel zur Verflüssigung des Binderpechs verwendet wird. Im folgenden wird das verflüssigte Binderpech zuerst mit den groben und anschließend mit den feinen Körnungen vermischt und verpresst. Als Lösungsmittel wird vorzugsweise ein trichlorierter Kohlenwasserstoff verwendet. Ähnlich wird in der GB 978 185 verfahren. Bei diesem Verfahren werden ein Binderpech und ein organisches Lösungsmittel derart miteinander gemischt, dass ein Binder mit einer Viskosität von nicht mehr als 80 Poise entsteht. Beiden Verfahren ist der hohe verfahrenstechnische Aufwand gemeinsam, da in einem zusätzlichen Verfahrensschritt zunächst Binderpech und organisches Lösungsmittel zu einem einsatzfähigen Bindemittel verarbeitet werden müssen.

Das in der US 4 071 593 beschriebene Verfahren arbeitet mit einer Kombination aus Binderpech und einer wässrigen Ligninsulfonatlösung und/oder einer Lösung wärmehärtender Alkydharze in organischen Lösungsmitteln. Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass keine hydratationsempfindlichen Rohstoffe wie Dolomit verarbeitet werden können und dass neben anisotropen Koksstrukturen auch oxidationsempfindliche und spröde isotrope Koksstrukturen erhalten werden.

Bei dem in der DE 31 49 485 A1 beschriebenen Verfahren werden 0,5 bis 15 % Binderpech und bis zu 5 % einer organischen Flüssigkeit, bezogen auf den Binderpechgehalt, der feuerfesten Mischung zugesetzt. Zum Verpressen wäre eine solche Masse jedoch zu trocken. Dem Ausführungsbeispiel ist zu entnehmen, dass zusätzlich als Plastifizierungsmittel Sulfitablauge, Wasser sowie Ton benötigt werden.

Man erhält daher neben einer Koksbinding auch eine keramische Bindung. Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass keine hydratationsempfindlichen Rohstoffe wie Dolomit verarbeitet werden können.

Gemeinsam ist allen aufgeführten Verfahren der hohe B[a]P-Gehalt des Binderpechs. Die erhaltenen Erzeugnisse sind somit nach europäischem Recht als Gefahrstoffe zu kennzeichnen und erfüllen nicht die Empfehlung der TRGS 551. Verglichen mit Kunstharsystemen erweisen sich die oben aufgeführten Bindemittelkombinationen hinsichtlich der Produkteigenschaften Kaltdruckfestigkeit, Heißbiegefestigkeit und Porosität deutlich unterlegen und werden daher kaum eingesetzt.

Neuere Entwicklungen ermöglichen das Einbringen von pechtypischen, grafitierbaren, anisotropen Kokssstrukturen in kunstharsgebundene kalt geformte Erzeugnisse unter Einhaltung der TRGS 551. Hierbei wird ein Teil des Kunstharses durch ein gemahlenes, B[a]P-armes und hochschmelzendes Binderpechpulver substituiert. Nachteilig gegenüber einer reinen Pechbindung erweist sich jedoch, dass im Produkt teilweise isotrope und somit oxidationsempfindliche Kokssstrukturen vorliegen (Boenigk, W. et al. CARBORES® – a carbon speciality to improve the performance of refractories bound with phenolic resins., Proceedings Eurocarbon 2000, 1st World Conference on Carbon, 9 bis 13 July 2000, Berlin S.367-368// Aneziris, C.G. et al. Untersuchungen an Spezialbindemitteln für feuerfeste MgO-C-Erzeugnisse., Proceedings, 14. Konferenz über feuerfeste Baustoffe, 20./21. Mai 2003, Prag S.118-126).

Die DE 41 12 955 A1 beschreibt die Herstellung eines Steinkohlenteerpechs mit einem verminderten Gehalt an Carcionogenen sowie dessen Einsatz als Binde- und Imprägniermittel.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffgebundenen Feuerfesterzeugnissen bereitzustellen, das ein

sogenanntes Kalmischen der verwendeten Bestandteile und den Erhalt von Feuerfesterzeugnissen mit anisotroper Koksstruktur bei hoher Festigkeit und Benzo[a]pyren-Gehalten von unter 50 mg/kg ermöglicht.

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Bindemittelsystem zum Einsatz im zuvor genannten Verfahren bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffgebundenen Feuerfesterzeugnissen aus feuerfesten Körnungen und organischem Bindemittel, in dem man als organisches Bindemittel ein pulverförmiges, grafitierbares Steinkohlenteerpech mit einem Benzo(a)pyrengehalt kleiner 500 mg/kg und einem Verkokungsrückstand von mindestens etwa 80 Gew.% nach DIN 51905 und ein bei Raumtemperatur flüssiges grafitierbares Bindemittel mit einem Verkokungsrückstand von mindestens etwa 15 Gew.% mit einem Benzo[a]pyrengehalt von kleiner als 500 mg/kg nach DIN 51905 einsetzt, dieses mit den übrigen Bestandteilen mischt, in einen Formkörper überführt und anschließend bei einer Temperatur von 150 bis etwa 400°C behandelt.

Das pulverförmige grafitierbare Steinkohlenpech ist bei Temperaturen oberhalb von etwa 150 °C in dem flüssigen Bindemittel löslich. Es hat vorzugsweise einen Erweichungspunkt von über 180 °C, besonders bevorzugt über 220 °C.

Überraschend wurde festgestellt, dass sich die Vorteile des Einsatzes von Kunstharzen einerseits und Steinkohlenteerpechen andererseits vereinen lassen, wenn man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet. Die Vorteile liegen insbesondere darin, dass im energiesparenden Kalmischverfahren gearbeitet werden kann und dennoch pechtypische anisotrope und grafitierbare Koksstrukturen erhalten werden, was zu hohen

Festigkeiten der erhaltenen Feuerfesterzeugnisse und signifikant verbesserter Oxidationsbeständigkeit führt.

Der erfindungsgemäße Einsatz des ausgewählten Steinkohlenteerpechs ermöglicht einen geringen Benzo(a)pyrengehalt im Feuerfestprodukt von unter 50 mg/kg. Dieses Steinkohlenteerpech wird erfindungsgemäß als Hochtemperaturbinder verwendet. Dieser Hochtemperaturbinder liegt vorzugsweise pulverförmig vor. Die mittlere Korngröße kann 10 bis etwa 500 µm, vorzugsweise 50 bis etwa 200 µm, betragen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Hochtemperaturbinder mit einem Staubbindemittel benetzt. Dadurch kann Staubbildung vermieden und das Einbinden in die feuerfeste Masse verbessert werden. Das Staubbindemittel ist vorzugsweise ein hochsiedendes erdölstämmiges Öl, welches das Pulver nicht anlöst. Naphthenische Öle mit Siedepunkten über 300 °C und einer Dichte von kleiner als 1 sind besonders gut geeignet. Das Staubbindemittel kann in einer Menge von bis etwa 5 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse des Hochtemperaturbinders, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäß verwendete flüssige Bindemittel kann eine Lösung des Hochtemperaturbinders in einem hocharomatischen Öl, beispielsweise aus der Steinkohlenteerdestillation, sein. Besonders bevorzugt ist ein Siedeschnitt von 250 bis 370 °C. Das flüssige Bindemittel wirkt als Plastifizierungsmittel und gewährleistet somit, dass das feuerfeste Gemisch formbar ist und eine für die Handhabung ausreichende Festigkeit aufweist. Die Konzentration des Hochtemperaturbinders in dem hocharomatischen Öl hängt von der zu erzielenden Viskosität des Flüssigbinders ab. Sie kann beispielsweise 10 bis 85 Gew.% oder 25 bis 65 Gew.%, bezogen auf die Masse des flüssigen Bindemittels, betragen.

Das erfindungsgemäß als organischer Binder eingesetzte pulverförmige, grafitierbare Steinkohlenteerpech ist erhältlich durch Destillation von Steinkohlenteer in einer ersten Destillationsstufe unter Normaldruck oder verminderterem Druck und Destillation des Rückstands der ersten Destillationsstufe unter einem Druck von vorzugsweise nicht mehr als 1 mbar in einem Verdampfer, wobei die Temperatur im Verdampfer vorzugsweise im Temperaturbereich von 300 bis 380°C liegt. Die mittlere Verweilzeit des Rückstands im Verdampfer beträgt vorzugsweise 2 bis 10 min.

Die erfindungsgemäß erhältliche Feuerfestmasse kann als Bindemittel 0,5 bis etwa 4 Gew.%, vorzugsweise 1 bis etwa 2,5 Gew.%, des Hochtemperaturbinders, bezogen auf die Gesamtmasse der feuerfesten Mischung, enthalten. Der Anteil des flüssigen Bindemittels kann etwa 1,3 bis etwa 4 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der feuerfesten Mischung, betragen.

Erfindungsgemäß geeignete Körnungen können anorganische Oxide, deren Einsatz zur Herstellung von Feuerfestkörpern bekannt ist, umfassen. Solche schließen vorzugsweise Magnesiumoxid, Dolomit, Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Magnesiumoxid, beispielsweise Schmelzmagnesia und/oder Sintermagnesia.

Zur Erhöhung des Kohlenstoffgehalts des Feuerfesterzeugnisses kann man dem Gemisch aus feuerfesten Körnungen, Hochtemperaturbinder und organischem Binder vor der Formgebung weitere kohlenstoffhaltige Stoffe, insbesondere Grafit und/oder Ruß, zusetzen. Ferner können auch Benetzungs- und Dehydrierungsmittel, beispielsweise Schwefel, organische Nitroverbindungen oder anorganische Nitratre, zugefügt werden zur Verbesserung der Mischbarkeit und zur Steigerung der Koksausbeute

und Festigkeit. Antioxidantien können zur Verringerung des Kohlenstoffabbrandes beim Einsatz der fertigen Erzeugnisse zugesetzt werden.

Die Formgebung kann in bekannter Weise durch übliche auf diesem technischen Gebiet verwendete Presseinrichtungen erfolgen. So sind beispielsweise Drücke von 100 bis 300 MPa zur Formgebung geeignet.

Das erhaltene sogenannte „grüne“ Erzeugnis wird anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen. Diese Behandlung kann bei einer Temperatur von 150 bis etwa 400°C vorgenommen werden. Die Dauer der Behandlung hängt von der Größe der geformte Produkte ab und kann bis zu etwa 20 oder mehr Stunden betragen. Dies führt zu einer Steigerung der Warmdruckfestigkeit.

Die gewünschte endgültige Koksstruktur des Bindemittels bildet sich beim ersten Aufheizen des getemperten Materials im Aggregat aus.

Die mit dem erfindungsgemäßen Bindersystem hergestellten feuerfesten Steine können ferner problemlos verarbeitet werden. Nach dem Pressen werden Kaltdruckfestigkeiten von 6 bis 12 MPa und damit ein ähnliches Niveau wie bei kaltgeformten kunstharzgebundenen Steinen erreicht. Die Kaltdruckfestigkeiten nach dem Tempern liegen im Bereich von 20 bis 30 MPa und sind für einen problemlosen Einbau in das Aggregat und für die mechanischen Belastungen während der Erstaufheizung ausreichend hoch. Nach dem Verkoken bei 1.000 °C erhält man Kaltdruckfestigkeiten von 20 bis 30 MPa und eine Porosität von etwa 11 %. Die Kaltdruckfestigkeit und Porosität sind mit denen kunstharzgebundener Erzeugnisse vergleichbar. Die neuen Bindersysteme bilden eine rein anisotrope, grafitierbare und weiche Koksmatrix (soft-bonding). Daraus ergibt sich eine verbesserte Thermoschock- und Oxidationsbeständigkeit der Erzeugnisse. Die mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Steinkohlenteerpech als

Hochtemperaturbinder hergestellten Erzeugnisse weisen einen Benzo[a]pyren-Gehalt von < 50 ppm auf, erfüllen die Empfehlung der deutschen TRGS 551 und sind nach europäischem Recht nicht als Gefahrstoff zu kennzeichnen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Soweit wie möglich wurden für die Analytik bestehende DIN-Normen verwendet.

Beispiele

In Tabelle 1 sind die technischen Normen angegeben, die zur Charakterisierung der erfindungsgemäß eingesetzten Materialien angewendet wurden.

Tabelle 1 - Normen

| | |
|--------------------------|-----------|
| Erweichungspunkt | DIN 51920 |
| Toluol-Unlösliches (TI) | DIN 51906 |
| Chinolin-Unlösliches (Q) | DIN 51921 |
| Verkokungsrückstand | DIN 51905 |
| Aschewert | DIN 51922 |
| Benzo[a]pyren | HPLC |

Beispiel 1

Herstellung eines Hochtemperaturbinders aus Steinkohlenteerpech

Ein Steinkohlenteerpech [Erweichungspunkt (Mettler) EPM = 113 °C, TI = 29 %, QI = 8,5 %, β-Harze = 20,6 %, Verkokungsrückstand = 59,2 %, BAP-Gehalt = 1,1 %, Schmelzbeginn (TMA) = 36°C, Schmelzende (TMA) =

86°C] wird bei einem Vakuum von 1 mbar mit einer Destillationstemperatur von 355 °C im Verdampfer bei einer mittleren Verweilzeit von etwa 5 Minuten destilliert. Das erhaltene Pech kann erfindungsgemäß als Hochtemperaturbinder (Bindemittel A) eingesetzt werden und ist durch Analysendaten der Tabelle 2 charakterisiert.

Tabelle 2 - Eigenschaften des erhaltenen Hochtemperaturbinders

| Produkt | Verkokungs- rückstand [Gew.%] | Asche [Gew.%] | TI [Gew.%] | QI [Gew.%] | Erweichungs- punkt [°C] | B[a]P- Gehalt, [ppm] |
|---------------|-------------------------------------|------------------|---------------|---------------|----------------------------|----------------------------|
| Bindemittel A | 85,5 | 0,3 | 57,5 | 16,2 | 230 | 273 |

Beispiel 2

**Herstellung eines flüssigen Bindemittels aus einem
Hochtemperaturbinder**

40 Gew.-Teile des Steinkohlenteerpechs aus Beispiel 1 werden in 60 Gew.-Teilen Anthracenöl (B[a]p-Gehalt 40 ppm, Siedebereich 250-370°C) gelöst. Das erhaltene Bindemittel B weist die in Tabelle 3 angegebenen Eigenschaften auf.

Tabelle 3 - Eigenschaften des erhaltenen flüssigen Hochtemperaturbinders

| Produkt | Verkokungs- Rückstand [Gew.%] | Asche [Gew.%] | TI [Gew.%] | QI [Gew.%] | Dyn. Viskosität 20°C [mPas] | B[a]P- Gehalt [ppm] |
|---------------|-------------------------------------|------------------|---------------|---------------|--------------------------------|---------------------------|
| Bindemittel B | 32 | 0,3 | 17,9 | 5,4 | 3.000 | 220 |

Beispiel 3**Herstellung von drei Versätzen und daraus erhältlichen Formkörpern**

Es werden drei Versätze (3a-c) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und mit 3 Vergleichsversätzen (V1-3) verglichen. In V1 wird ein heute übliches Phenolharzsystem aus flüssigem Resol und einem pulverförmigen Novolak eingesetzt. In V3 wird ein Anthracenöl gemäß der US 3 285 760 und in V2 ein traditionelles Steinkohlenteerpech verwendet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen pyrolysierten Formkörper wird das flüssige Bindemittel B aus Beispiel 2 den jeweiligen Körnungen in einer Menge von jeweils 2 Gew.% und der Hochtemperaturbinder A von Beispiel 1 in einer Menge von 1,3 Gew.% (Versatz 1), 2,3 Gew.% (Versatz 2) und 3,3 Gew.% (Versatz 3), jeweils bezogen auf die Gesamtmasse an feuerfester Mischung, zugegeben. Die Eigenschaften der verwendeten Körnungen sind Tabelle 4 zu entnehmen. Es wird so viel Grafit zugegeben (9-12 %), dass die Erzeugnisse einen Restkohlenstoffgehalt von 13 bis 14 % erreichen. Die Eigenschaften des verwendeten Graphits sind Tabelle 5 zu entnehmen. Das Mischen erfolgt in einem in der Feuerfestindustrie üblichen Zwangsmischer ohne Erwärmung. Die Zusammensetzung der Gemische ist Tabelle 8 zu entnehmen.

Die aufbereitete feuchte Masse wird unter einem Druck von 150 MPa zu Formkörpern verdichtet. Danach werden die Formkörper bei 300 °C getempert und anschließend bei 1000 °C pyrolysiert / verkocht. Die Eigenschaften der Feuerfest-Produkte in der in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 4 - Eigenschaften der feuerfesten Körnungen

| MgO-Rohstoff | Kornraumgewicht g/cm ³ | MgO, Gew.% | Fe ₂ O ₃ , Gew.% | C/S Verhältnis |
|-----------------|--------------------------------------|---------------|---|-------------------|
| Schmelzmagnesia | 3,52 | 97,8 | 0,5 | 3 |
| Sintermagnesia | 3,41 | 98,0 | 0,12 | 6 |

Tabelle 5 - Eigenschaften des verwendeten Grafits

| | |
|------------------------------------|---|
| Typ | Normalflocke |
| Kohlenstoffgehalt | 94-96 Gew.% |
| Aschegehalt (DIN 51903) | 4-6 Gew.% |
| Feuchtigkeitsgehalt (DIN 51904) | < 0,3 Gew.% |
| Korngrößenverteilung (DIN 51938) | min 70 Gew.% > 160 µm min 95 Gew.% > 71 µm |
| Spezifische Oberfläche (DIN 66131) | 1 m ² /g |
| Schüttgewicht (DIN EN ISO 60) | 650 g/l |

Tabelle 6 - Zusammensetzung der Gemische

| Komponenten | Versatz 1 [Gew.%] | Versatz 2 [Gew.%] | Versatz 3 [Gew.%] | Vergleich V1 [Gew.%] | Vergleich V2 [Gew.%] | Vergleich V3 [Gew.%] |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Schmelzmagnesia 3 - 6 mm | 19,52 | 19,50 | 19,56 | 19,61 | 19,56 | 19,59 |
| Schmelzmagnesia 1 - 3 mm | 31,40 | 31,37 | 31,46 | 31,55 | 31,46 | 31,52 |
| Schmelzmagnesia 0 s 1 mm | 21,22 | 21,19 | 21,26 | 21,32 | 21,26 | 21,30 |
| Magnesiamehl (DIN 70) | 12,73 | 12,72 | 12,75 | 12,79 | 12,75 | 12,78 |
| Flockengraphit | 11,57 | 11,08 | 9,86 | 11,63 | 9,86 | 11,62 |
| Anthracenöl | | | | | | 1,3 |
| Bindemittel B | 2,0 | 2,0 | 2,0 | | | |
| Bindemittel A | 1,3 | 2,3 | 3,3 | | | 2,0 |
| Novolakpulver | | | | 1,2 | | |
| Resol, flüssig | | | | 2,0 | | |
| Steinkohlenteerpech | | | | | 5,0 | |
| Restkohlenstoff | 13,2 | 13,5 | 13,1 | 13,1 | 13,1 | 13,2 |

Ergebnisse

Tabelle 7 - Eigenschaften der gepressten, getemperten und pyrolysierten Formkörper

| Bei- spiel | Bindemittel Gew.-% | Nach dem Pressen | | | | Nach dem Tempern (300°C) | | | | Nach dem Verkoken (1000 °C) | | | |
|---------------|--|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------------|----------|--------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------|-------------------|-------------------|
| | | Rohdichte g/cm ³ | KDF N/m m ² | Rohdichte g/cm ³ | Längenänderung, % | KDF, N/mm ² | OP, % | Rohdichte g/cm ³ | Längenän- derung, % | KDF, N/m m ² | OP, % | Koks- struktur | |
| 1 | 1,3% A +2,0% B | 2,99 | 10 | 2,97 | 0,40 | 0,24 | 30 | 7,9 | 2,92 | 0,37 | 0,36 | 27 | 11,2 anisotrop |
| 2 | 2,3% A +2,0% B | 2,99 | 10 | 2,94 | 0,58 | 0,28 | 26 | n.b. | 2,88 | 0,45 | 0,36 | 26 | 11,5 anisotrop |
| 3 | 3,3% A +2,0% B | 2,96 | 10 | 2,88 | n.b. | n.b. | 21 | n.b. | 2,81 | 0,54 | 0,39 | 21 | n.b. anisotrop |
| V1 | 2,0% Resol +1,2% Novo- lakpulver | 3,05 | 10 | 3,03 | 0,08 | 0,04 | 69 | 3,3 | 2,98 | 0,10 | 0,24 | 28 | 9,5 isotrop |
| V2 | Steinkohlen- teerpech | 2,95 | 24 | 2,84 | 0,94 | 0,74 | 22,9 | 10,6 | 2,82 | 1,03 | 0,89 | 24,4 | 12,5 anisotrop |
| V3 | 1,3% Anthra- cenöl +2% B | 2,99 | 7 | 2,91 | n.b. | n.b. | 18 | n.b. | 2,86 | 0,35 | 0,31 | 16 | 13,5 anisotrop |

A = pulverförmiger grafitierbarer Hochtemperaturbinder, B = flüssiger grafitierbarer Hochtemperaturbinder

In den erfindungsgemäßen Versätzen 1 bis 3 wird die Konzentration des flüssigen Binderpechs konstant gehalten und die Konzentration des pulverförmigen Hochtemperaturbinders variiert. Es zeigt sich, dass mit steigendem Gehalt an pulverförmigem Hochtemperaturbinder die Porosität des Formkörpers zunimmt und die Festigkeit abnimmt. Es gelingt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Formkörper mit im Vergleich zu phenolharzgebundenen Formkörpern äquivalenten Festigkeiten herzustellen. Wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper ist jedoch deren anisotrope Koksstruktur. Die Vorteile der anisotropen Koksstruktur liegen in der allgemein höheren Flexibilität, der größeren Oxidationsbeständigkeit und der höheren Thermoschockbeständigkeit begründet.

Aus Beispiel 3 und den Vergleichsbeispielen ist erkennbar, dass die erfindungsgemäß hergestellten kohlenstoffgebundenen Feuerfesterzeugnisse gegenüber mit herkömmlichen Steinkohlenteer- oder Kunsthärzbindesystemen gewonnenen Erzeugnissen wesentliche Vorteile besitzen. Sie vereinen die Vorteile beider zuvor genannten Systeme in sich. Die Formkörper können über das Kaltmischverfahren energiesparend und umweltfreundlich hergestellt werden beinhaltet nur geringe Benzo[a]pyren-Gehalte und bilden dennoch anisotrope Koksstrukturen mit deren bekannten vorteilhaften Eigenschaften aus.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen von kohlenstoffgebundenen Feuerfesterzeugnissen aus feuerfesten Körnungen und organischem Bindemittel, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als organisches Bindemittel ein pulverförmiges, grafitierbares Steinkohlenteerpech mit einem Benzo(a)pyrengehalt kleiner 500 mg/kg und einem Verkokungsrückstand von mindestens etwa 80 Gew.% nach DIN 51905 und ein bei Raumtemperatur flüssiges grafitierbares Bindemittel mit einem Verkokungsrückstand von mindestens etwa 15 Gew.% und einem Benzo[a]pyren-Gehalt von kleiner 500 ppm nach DIN 51905 einsetzt, dieses mit den übrigen Bestandteilen mischt, in einen Formkörper überführt und anschließend bei einer Temperatur von 150 bis etwa 400°C wärmebehandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als organisches Bindemittel 0,5 bis etwa 4 Gew.%, insbesondere 1 bis 2,5 Gew.%, Hochtemperaturbinder und 1,3 bis etwa 4 Gew.%, insbesondere 2 bis 3 Gew.%, flüssiges Bindemittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des feuerfesten Gemischs, einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Steinkohlenteerpech erhältlich ist durch Destillation von Steinkohlenteer in einer ersten Destillationsstufe unter Normaldruck oder verminderterem Druck und Destillation des Rückstands der ersten Destillationsstufe unter einem Druck von nicht mehr als 1 mbar in einem Verdampfer, wobei die Temperatur im Verdampfer im Temperaturbereich von 300 bis 380°C liegt und die mittlere Verweilzeit des Rückstands 2 bis 10 min beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als flüssiges Bindemittel eine Lösung des Steinkohlenteerpechs nach Anspruch 3 in einem Anthracenöl einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das pulverförmige Steinkohlenteerpech in Form eines Pulvers mit einer mittleren Korngröße von 10 bis etwa 500 μm einsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das pulverförmige Steinkohlenteerpech einen Erweichungspunkt von über etwa 180 °C aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das pulverförmige Steinkohlenteerpech vor dem Vermischen mit dem flüssigen Bindemittel mit einem Stauböl versetzt, welches das Pech nicht anlöst.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man dem Gemisch aus feuerfesten Körnungen und organischem Bindemittel vor der Formgebung einen Kohlenstoffträger, insbesondere Graphit und/oder Ruß, zusetzt.
9. Feuerfesterzeugnis mit grafitischer Kohlenstoffstruktur, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einem Gehalt an Benzo[a]pyren unter 50 mg/kg.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000147A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B35/01 C10C1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B C10C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 5 403 526 A (KLOSS ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04) column 1, lines 1-60; claim 1 column 3, lines 1-24; claim 1 ----- | 9 |
| Y | US 3 285 760 A (HILDINGER WILLIAM M ET AL) 15 November 1966 (1966-11-15) cited in the application column 2, line 18 - line 59; example 1 ----- | 1-9 |
| Y | US 5 262 043 A (BOENIGK ET AL) 16 November 1993 (1993-11-16) column 1, line 55 - column 2, line 35; examples 1-4 ----- | 1-9 |
| A | EP 0 708 064 A (DOLOMITWERKE GMBH) 24 April 1996 (1996-04-24) the whole document ----- | 1-9 |
| | | -/- |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

31 March 2005

12/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Raming, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP2005/000147**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 957 150 A (CARBOCHIMICA S.P.A) 17 November 1999 (1999-11-17) paragraphs '0024! - '0030!; examples 1,2,4 ----- | 1-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000147

| Patent document cited in search report | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|------------|--|--|--|
| US 5403526 | A | 04-04-1995 | DE AT CA EP | 4114210 C1 108755 T 2067605 A1 0511519 A1 | 16-04-1992 15-08-1994 02-11-1992 04-11-1992 |
| US 3285760 | A | 15-11-1966 | NONE | | |
| US 5262043 | A | 16-11-1993 | DE AT DE DK EP ES GR JP JP | 4112955 A1 110765 T 59200428 D1 510315 T3 0510315 A1 2034934 T1 92300121 T1 3105997 B2 5125366 A | 22-10-1992 15-09-1994 06-10-1994 03-10-1994 28-10-1992 16-04-1993 16-03-1993 06-11-2000 21-05-1993 |
| EP 0708064 | A | 24-04-1996 | DE EP JP JP | 4437308 A1 0708064 A2 2802343 B2 8210781 A | 25-04-1996 24-04-1996 24-09-1998 20-08-1996 |
| EP 0957150 | A | 17-11-1999 | EP | 0957150 A1 | 17-11-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000147

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B35/01 C10C1/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B C10C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 5 403 526 A (KLOSS ET AL) 4. April 1995 (1995-04-04) Spalte 1, Zeilen 1-60; Anspruch 1 Spalte 3, Zeilen 1-24; Anspruch 1 ----- | 9 |
| Y | US 3 285 760 A (HILDINGER WILLIAM M ET AL) 15. November 1966 (1966-11-15) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 18 – Zeile 59; Beispiel 1 ----- | 1-9 |
| Y | US 5 262 043 A (BOENIGK ET AL) 16. November 1993 (1993-11-16) Spalte 1, Zeile 55 – Spalte 2, Zeile 35; Beispiele 1-4 ----- | 1-9 |
| A | EP 0 708 064 A (DOLOMITWERKE GMBH) 24. April 1996 (1996-04-24) das ganze Dokument ----- | 1-9 |
| | | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31. März 2005

12/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Raming, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000147

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP 0 957 150 A (CARBOCHIMICA S.P.A) 17. November 1999 (1999-11-17) Absätze '0024! - '0030!; Beispiele 1,2,4 ----- | 1-9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000147

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|----|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| US 5403526 | A | 04-04-1995 | | DE 4114210 C1 | | 16-04-1992 |
| | | | | AT 108755 T | | 15-08-1994 |
| | | | | CA 2067605 A1 | | 02-11-1992 |
| | | | | EP 0511519 A1 | | 04-11-1992 |
| US 3285760 | A | 15-11-1966 | | KEINE | | |
| US 5262043 | A | 16-11-1993 | | DE 4112955 A1 | | 22-10-1992 |
| | | | | AT 110765 T | | 15-09-1994 |
| | | | | DE 59200428 D1 | | 06-10-1994 |
| | | | | DK 510315 T3 | | 03-10-1994 |
| | | | | EP 0510315 A1 | | 28-10-1992 |
| | | | | ES 2034934 T1 | | 16-04-1993 |
| | | | | GR 92300121 T1 | | 16-03-1993 |
| | | | | JP 3105997 B2 | | 06-11-2000 |
| | | | | JP 5125366 A | | 21-05-1993 |
| EP 0708064 | A | 24-04-1996 | | DE 4437308 A1 | | 25-04-1996 |
| | | | | EP 0708064 A2 | | 24-04-1996 |
| | | | | JP 2802343 B2 | | 24-09-1998 |
| | | | | JP 8210781 A | | 20-08-1996 |
| EP 0957150 | A | 17-11-1999 | EP | 0957150 A1 | | 17-11-1999 |